

УДК 543.544

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАФТАЛИНА И НАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТ В ПРОДУКТАХ СУЛЬФИРОВАНИЯ НАФТАЛИНА

М.Г.Первова, В.Е.Кириченко, Д.Л.Чижов, Д.С.Ячевский, Г.Л.Русинов
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН
620219 ГСП-147, Екатеринбург, С.Ковалевской/Академическая, 22/20
mgpervova@mail.ru

Поступила в редакцию 23 декабря 2006 г.

Предложен газохроматографический метод одновременного определения нафталина, нафталин-1-сульфокислоты и нафталин-2-сульфокислоты (НСК) в продуктах сульфирования нафталина. Определение НСК проводили в виде их метиловых эфиров, используя в качестве метоксилирующего агента триметилортоформат.

Первова Марина Геннадьевна – научный сотрудник Института органического синтеза им. Постовского И.Я. УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений.

Автор более 60 публикаций.

Кириченко Валентина Евгеньевна – старший научный сотрудник Института органического синтеза им. Постовского И.Я. УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений.

Автор более 200 публикаций.

Чижов Дмитрий Леонидович – научный сотрудник Института органического синтеза им. Постовского И.Я. УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: органическая химия функциональных органических соединений.

Автор более 40 публикаций.

Ячевский Данил Станиславович – младший научный сотрудник Института органического синтеза им. Постовского И.Я. УрО РАН.

Область научных интересов: органическая химия функциональных органических соединений.

Автор около 30 публикаций.

Русинов Геннадий Леонидович – заведующий лабораторией химии гетероциклических соединений Института органического синтеза им. Постовского И.Я. УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: органическая химия гетероциклических соединений.

Автор более 200 публикаций.

Арил- и нафталинсульфокислоты широко используются в производстве лекарственных средств, красителей, как дубильные агенты в кожевенной промышленности. Основное применение нафталинсульфокислоты (НСК) находят для получения продуктов конденсации с формальдегидом. Такие добавки к цементу придают пластичность и устойчивость строительным смесям. Для получения НСК нафталин сульфировать 93 %-ной серной кислотой при атмосферном давлении. Получают смесь нафталина, нафталин-1-сульфокислоты (1-НСК) и нафталин-2-сульфокислоты (2-НСК). Деструкцию 1-НСК и удаление нафталина из реакционной массы проводят отдувкой острым паром. В продукте сульфирования методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) контролируют остаточное содержание нафталина и титриметрически – серной кислоты. При этом содержание 1- и 2-НСК не определяют, а принимают их соотношение как 15 : 85 % [1]. Классический метод определения 1- и 2-НСК основан на различной растворимости их солей (магниевой, натриевой, бариевой) с последующим спектрофотометрическим титрованием [1, 2]. Этот способ позволяет определять лишь соотношение НСК.

В последние годы внимание привлечено к определению сульфатов в природных водных объектах, стоках промышленных предприятий. При этом прямое определение НСК проводят методом высоко-эффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с флуоресцентным, УФ- или масс-спектрометрическим детектированием [3, 4]. В настоящее время для определения ароматических сульфокислот, в том числе НСК, используют

ион-парную ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием [5-7]. При этом может сказываться мешающее влияние других соединений, находящихся в смеси, неполное разделение изомеров ароматических сульфокислот.

Наиболее полно методы определения ароматических сульфокислот представлены в обзоре [8]. Поскольку НСК являются нелетучими полярными соединениями, то методом ГЖХ их определяют, переводя в различные эфиры, что улучшает хроматографические свойства и позволяет лучше разделять изомеры НСК. Под действием диазометана или тетраметиламмония гидроксида получают метиловые эфиры [9, 10], тетрабутиламмония гидросульфата – бутиловые эфиры [11, 12]. В [13] алифатические и ароматические сульфонаты предложено определять в виде их трет-бутилдиметилсилиловых эфиров.

В настоящей работе предложено определять 1- и 2-НСК в виде метиловых эфиров, используя в качестве метоксилирующего агента триметилортоформат $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{CH}$ (ТМОФ). Известно, что ортоэфиры широко используются для алкилирования карбоновых кислот, фенолов, аминов [14]. Цель данной работы состояла в разработке метода одновременного определения нафталина, 1- и 2-НСК в продуктах сульфирования нафталина.

Экспериментальная часть

Приборы. Для проведения анализов использовали газожидкостной хроматограф «Shimadzu GC-17A» с пламенно-ионизационным детектором (ГЖХ-ПИД) и кварцевой капиллярной колонкой MDN 5S (фенилметилсиликоновая, 5% фенильных групп) длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм. Начальная температура колонки 100 °С (выдержка 1 мин), далее нагрев со скоростью 10 °С/мин, конечная температура колонки 280 °С (выдержка 5 мин). Температура испарителя 250 °С, детектора 300 °С. Газ-носитель – азот, деление 1:30, расход через колонку 1,0 см³/мин. Вводили 1,0 мкл.

Для подтверждения структуры метиловых эфиров НСК использовали хромато-масс-спектрометр «Fisons MD-800» (ХМС) с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором при энергии электронов 70 эВ, скорости сканирования 1 спектр в секунду, сканировании по полному ионному току в интервале m/z от 30 до 350. Использовали кварцевую капиллярную колонку HP-5 длиной 25 м, диаметром 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий, деление потока 1:20. Температура колонки – начальная 60 °С (выдержка 1 мин), программирование со скорос-

тью 10 °С/мин до 250 °С, температура испарителя – 250 °С. Вводили 1,0 мкл.

Реактивы. В работе использовали нафталин коксохимический (ТУ 14-7-97-89), ТМОФ (Lancaster, 98 %), метанол (ГОСТ 2222-95). Индивидуальные изомеры 1- или 2-НСК получали путем селективного сульфирования нафталина по методикам, изложенным в [1]. Метиловые эфиры НСК получали при взаимодействии 20 мг 1- или 2-НСК в 4 мл метанола с 2 мл ТМОФ при комнатной температуре.

Методика анализа образцов сульфирования нафталина. Для анализа продуктов сульфирования нафталина в пробирки объемом 10 мл помещали 50 мг образца, добавляли 5 мл метанола и растворяли образец. Отбирали 2 мл полученного раствора, переносили в мерную пробирку на 10 мл, добавляли 1 мл ТМОФ, выдерживали 15 мин, добавляли 2 мл метанола. Полученную смесь анализировали ГЖХ-ПИД не менее 3 раз.

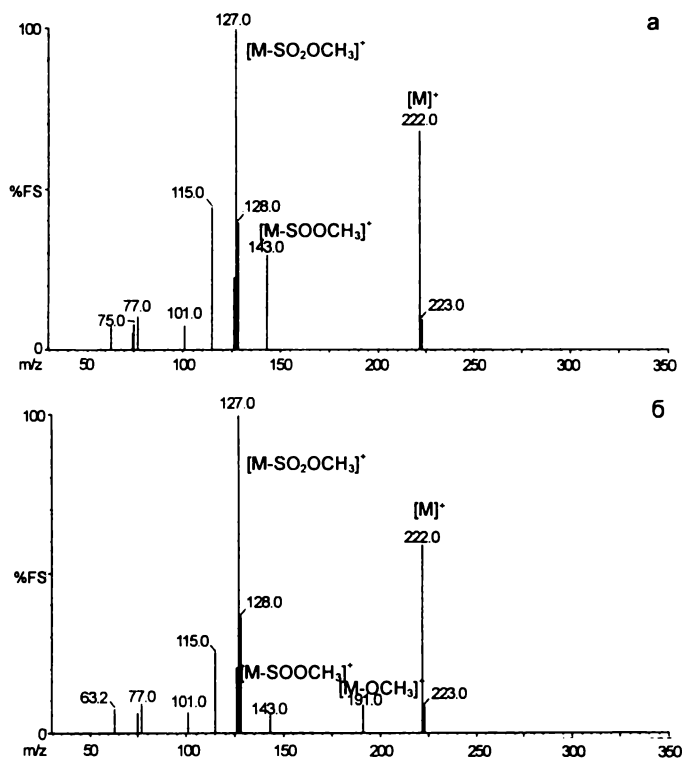


Рис.1. Масс-спектры метиловых эфиров 1-НСК (а) и 2-НСК (б)

Результаты и их обсуждение

Образование метиловых эфиров НСК подтверждали методом ХМС. В каждом случае на хроматограмме регистрировался пик, отвечающий конкретному изомеру – метиловому эфиру 1- или 2-НСК (рис. 1, а и б). В масс-спектрах присутствовали молекулярные ионы M^+ ($m/z = 222$) интенсивностью 60-70 %. Максимальной интенсивностью обладал пик с $m/z = 127$ $[M-\text{SO}_2\text{OCH}_3]^+$. Отличительной чертой метилового эфира 2-НСК

является наличие пика иона с $m/z = 191$ $[M-OSCH_3]^+$ интенсивностью 12 %. Кроме того, в масс-спектре метилового эфира 1-НСК пик иона с $m/z = 143$ $[M-SOCH_3]^+$ имеет интенсивность 33 %, а в масс-спектре метилового эфира 2-НСК – 6 %.

Анализ реальных образцов продуктов сульфирования нафталина, предоставленные ООО «Полипласт-Уралсиб» (г. Первоуральск Свердловской области), позволил определить диапазон концентраций нафталина, 1-НСК и 2-НСК. Количественные расчеты проводили по методу абсолютной градуировки. Готовили растворы для нафталина в диапазоне концентраций 0.01-0.5, 1-НСК – (1-4), 2-НСК – (6-15) мг/мл. Обработку растворов НСК проводили по той же методике, что и образцы сульфирования нафталина. Полученные градуировочные графики линейны в измеряемом диапазоне концентраций.

При анализе модельных растворов во всех случаях (для нафталина, 1-НСК и 2-НСК) процент определения составил не ниже 95 %. Для примера в таблице представлены данные определения 2-НСК.

Таблица

Результаты анализа модельных растворов с внесением 2-НСК (n = 3)

Внесено, мг/мл	Найдено, мг/мл	СКО _{отн.} , %
1,71	1,64	2,1
2,44	2,36	4,1
4,60	4,38	2,2

По предлагаемому методу проанализированы 15 образцов сульфирования нафталина. Образ-

цы были отобраны как после сульфирования, так и после отдувки нафталина. В первом случае массовая доля нафталина в образцах сульфирования составила от 4.8 до 12.1, 1-НСК – от 11.0 до 16.2, 2-НСК – от 67.7 до 75.9 %. В образцах после отдувки массовая доля нафталина составила от 1.4 до 2.9, 1-НСК – от 7.5 до 9.1, 2-НСК – от 70.0 до 72.4 %. Значение СКО не превышало 5 % для всех измерений. Суммарное содержание нафталина, 1-НСК и 2-НСК в образцах составило от 77 до 92 %. На рис. 2 представлен пример хроматограммы анализа образца после сульфирования нафталина.

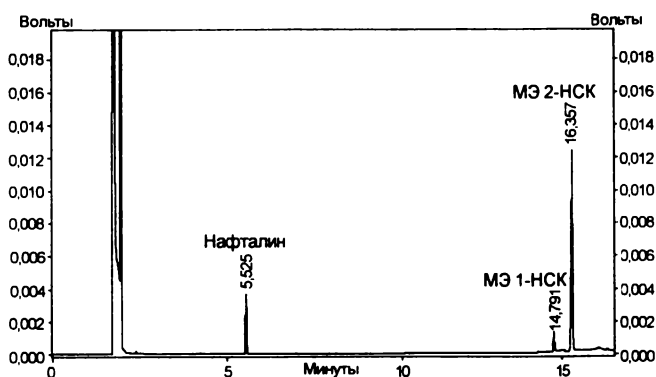


Рис.2. Хроматограмма продукта сульфирования нафталина

Полученные результаты согласуются с исследованиями, проведенными в работе [15]. Таким образом, предлагаемый способ позволяет методом ГЖХ одновременно определять содержание нафталина, 1- и 2-НСК в продуктах сульфирования нафталина. Способ прост в исполнении, протекает быстро, количественно, не требует сложной пробоподготовки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Доналдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. Пер. под ред. Королева А.И. М.: Госхимиздат, 1963. 656 с.
2. Кузнецов В.В. Спектрофотометрическое титрование нафталин-2-сульфокислоты в среде смешанных растворителей с реагентом нитрохромазо / В.В.Кузнецов, М.С.Ляуфер // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32, № 9. С. 1859-1861.
3. Lange F.T. Occurrence and solid-liquid partition of sulfonated naphthalene-formaldehyde condensates in the aquatic environment / F.T.Lange, M.Merklinger, M.Wenz et al. // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39, № 6. P. 1523-1531.
4. Suter M. J.-F. Selective determination of aromatic sulfonates in landfill leachates and groundwater using microbore liquid chromatography coupled with mass spectrometry / M. J.-F. Suter, S.Riediker, W.Giger // Anal. Chem. 1999. V. 71, № 4. P. 897-904.
5. Bastian B. Determination of aromatic sulfonic acids in industrial waste water by ion-pair chromatography / B.Bastian, T.P.Knepper, P.Hoffmann, H.M.Ortner // Fresenius" J. Anal. Chem. 1994. V. 348, № 10. P. 674-679.
6. Pocurull E. On-line solid-phase extraction - ion-pair chromatography - electrospray mass spectrometry for the trace determination of naphthalene monosulphonates in water / E.Pocurull, C.Aguilar, M.C.Alonso, D.Barcelo, F.Borrull, R.M.Marce // J. Chromatogr. A. 1999. V. 854. P. 187-195.
7. Alonso M.C. Solid-phase extraction procedure of polar benzene- and naphthalenesulfonates in industrial effluents followed by unequivocal determination with ion-pair chromatography/electrospray-mass spectrometry / M.C.Alonso, M.Castillo, D.Barcelo // Anal. Chem. 1999. V. 71, № 13. P. 2586-2593.
8. Reemtsma T. Methods of analysis of polar aromatic sulfonates from aquatic environments // J. Chromatogr. A. 1996. V. 733. P. 473-489.
9. Kirkland J.J. Analysis of sulfonic acids and salts by

gas chromatography of volatile derivatives // Anal. Chem. 1960. V. 32, № 11. P. 1388-1393.

10. Heywood A. Identification of sulfonic acids and sulfonates by mass spectrometry / A.Heywood, A.Mathias, A.E.Williams // Anal. Chem. 1970. V. 42, № 11. P. 1272-1273.

11. Field J.A. Determination of secondary alkane sulfonates in sewage wastewaters by solid-phase extraction and injection-port derivatization gas chromatography/mass spectrometry / J.A.Field, T.M.Field, T.Poiger, W.Giger // Environ. Sci. Technol. 1994. V. 28, № 3. P. 497-503.

12. Liu C.-H., Ding W.-H. Determination of naphthalene-sulfonic acid isomers by large-volume on-line derivatization and gas chromatography-mass spectrometry /

C.H.Liu, W.-H.Ding // J. Chromatogr. A. 2001. V.926. P.341-346.

13. Ng L.-K., Hupe M. Gas chromatographic method for the assay of aliphatic and aromatic sulphonates as their tert.-butyldimethylsilyl derivatives / L.-K. Ng, M.Hupe // J. Chromatogr. A. 1990. V. 513. P. 61-69.

14. Межеричкий В.В. Ортоэфиры в органическом синтезе / В.В.Межеричкий, Е.П.Олехнович, С.М.Лукьянов, Г.Н.Дорофеев. Ростов: РГУ, 1976. 176 с.

15. Hawash S. Kinetic study of naphthalene sulfonation reaction / S.Hawash, N.Kamal, G.El-Diwani et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. V. 32. P. 1066-1070.

* * * * *

AS CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF NAPHTHALENE AND NAPHTHALENE SULFONIC ACIDS IN NAPHTHALENE SULFONATION PRODUCTS

M.G.Pervova, V.E.Kirichenko, D.L.Chizhov, D.S.Yachevskiy, G.L.Rusinov

Gas chromatographic method of determination of naphthalene and naphthalene sulfonic acids in naphthalene sulfonation products was proposed. The determination of naphthalene sulfonic acids was done as their methyl ethers after derivatization with trimethyl orthoformate.